

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-256018

(43)Date of publication of application : 13.09.1994

(51)Int.Cl.

C01G 29/00
C01G 1/00
H01B 12/06
H01B 13/00
H01F 7/22
H01L 39/04

(21)Application number : 05-039660

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 01.03.1993

(72)Inventor : DOI TOSHIYA
OZAWA TAKESHI
HIGASHIYAMA KAZUHISA
KAMO YUICHI

(54) OXIDE SUPERCONDUCTOR AND ITS PRODUCTION AND MAGNET USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a superconductor, superconducting wire, and superconducting magnet, each with high critical current density and to be chilled by liquid nitrogen and operated in a high magnetic field.

CONSTITUTION: The superconductor is such that the surface of a non- superconducting substrate is provided with a layer predominant in an oxide superconducting substance of formula $(T1_{1-X1-X2}Pb_xBi_{X2})_p(Sr_{1-X3}Ba_{X3})_{2q}Ca_{(n-1)r}Cu_{ns}O_{2n+3+X4}$ (n is 2, 3 4, 5, or 6; $0 \leq X1 \leq 0.8$; $0 \leq X2 \leq 0.5$; $0 \leq (X1+X2) < 1$; $0 \leq X3 \leq 1$; $-0.5 \leq X4 \leq 0.5$; $0.8 \leq p, q, r, s \leq 1.2$), having the following characteristics: (1) the direction of the normal line of the substrate is virtually the same as that of the c-axis of the crystal of the superconducting substance and (2) the superconducting critical current density at 77 K when a magnetic field of $\geq 2T$ (tesla) is applied in parallel with the c-axis is $\geq 1/10$ times that when no such magnetic field is applied.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-256018

(43)公開日 平成6年(1994)9月13日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 01 G 29/00	ZAA			
1/00		S		
H 01 B 12/06	ZAA	7244-5G		
13/00	5 6 5 D	7244-5G		
H 01 F 7/22	ZAA C			

審査請求 未請求 請求項の数 8 OL (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-39660	(71)出願人	000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(22)出願日	平成5年(1993)3月1日	(72)発明者	土井 俊哉 茨城県日立市大みか町7丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
		(72)発明者	小沢 武 茨城県日立市大みか町7丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
		(72)発明者	東山 和寿 茨城県日立市大みか町7丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
		(74)代理人	弁理士 高橋 明夫 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 酸化物系超電導体とその製法及びそれを用いたマグネット

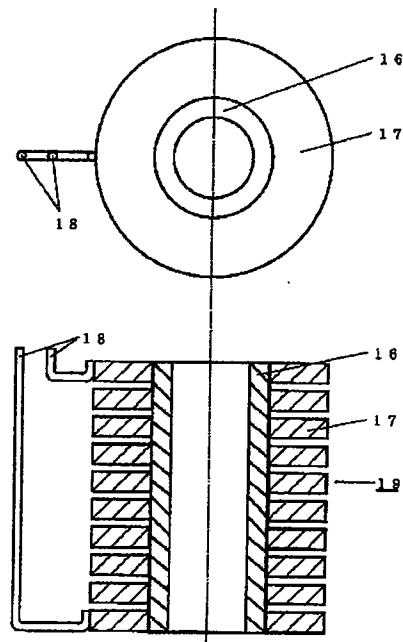
(57)【要約】 (修正有)

【目的】高磁界中で液体窒素により冷却、運転される高い臨界電流密度の超電導体、超電導線材、超電導マグネットの提供。

【構成】非超電導物質の基板上に式〔1〕〔但し、 $n = 2, 3, 4, 5, 6, 0 \leq X_1 \leq 0.8, 0 \leq X_2 \leq 0.5, 0 \leq X_1 + X_2 < 1, 0 \leq X_3 \leq 1, -0.5 \leq X_4 \leq 0.5, 0.8 \leq p, q, r, s \leq 1.2$ 〕で示される酸化物系超電導物質を主成分とする層が形成された超電導体であって、前記基板の法線と超電導物質の結晶のc軸の方向が実質的に同じであり、該結晶のc軸に平行に2T(テスラ)以上の磁場を印加した時の77Kにおける超電導臨界電流密度が、磁場を印加しない時の1/10以上である酸化物系超電導体。

(T_{1-x₁-x₂} P_{b₁} B_{i₂}),_p (S_{r_{1-x₃}} B_{a₃}),_q C_a_{(b-1)r} C_{u_{as}} O_{2a+3+x₄} ... [1]

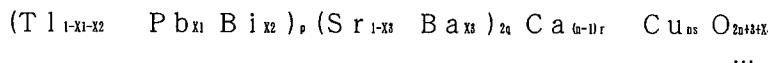
図 7



16...円筒ボビン 17...パンケーキ型コイル
18...銅製リード線 19...超電導コイル

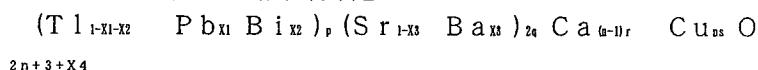
【特許請求の範囲】

【請求項1】 非超電導物質の基板上に式〔1〕

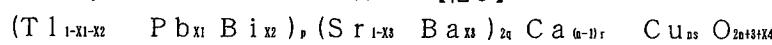


〔但し、 $n=2, 3, 4, 5, 6,$
 $0 \leq X_1 \leq 0.8,$
 $0 \leq X_2 \leq 0.5,$
 $0 \leq X_1 + X_2 < 1,$
 $0 \leq X_3 \leq 1,$
 $-0.5 \leq X_4 \leq 0.5$
 $0.8 \leq p, q, r, s \leq 1.2$ 〕

で示される酸化物系超電導物質を主成分とする層が形成された超電導体であって、前記基板の法線と超電導物質の結晶のc軸の方向が実質的に同じであり、該結晶のc軸に平行に2T(テスラー)以上の磁場を印加した時の77Kにおける超電導臨界電流密度が、磁場を印加しない時の1/10以上であることを特徴とする酸化物系超※



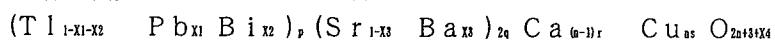
〔但し、 $n=2, 3, 4, 5, 6,$
 $0 \leq X_1 \leq 0.8,$
 $0 \leq X_2 \leq 0.5,$
 $0 \leq X_1 + X_2 < 1,$
 $0 \leq X_3 \leq 1,$
 $-0.5 \leq X_4 \leq 0.5$
 $0.8 \leq p, q, r, s \leq 1.2$ 〕



〔但し、 $n=2, 3, 4, 5, 6,$
 $0 \leq X_1 \leq 0.8,$
 $0 \leq X_2 \leq 0.5,$
 $0 \leq X_1 + X_2 < 1,$
 $0 \leq X_3 \leq 1,$
 $-0.5 \leq X_4 \leq 0.5$
 $0.8 \leq p, q, r, s \leq 1.2$ 〕

で示される超電導物質を主成分とする酸化物系超電導体の製法であって、該超電導物質の構成元素を含む塩を溶媒に溶かした溶液を300℃以上に加熱された非超電導物質の基板の表面に吹き付け、次いで、700℃以上で熱処理することにより超電導層を形成することを特徴とする酸化物系超電導体の製法。

【請求項5】 超電導物質の構成元素を含む塩の溶液を2種以上作製し、該溶液を順次前記非超電導物質の基板の表面に吹き付けて超電導層を形成する請求項3または4に記載の酸化物系超電導体の製法。



〔但し、 $n=2, 3, 4, 5, 6,$
 $0 \leq X_1 \leq 0.8,$

* 【化1】

※電導体。

【請求項2】 非超電導物質の基板上に、酸化物系超電導物質の構成元素を含む原料物質を塩の形で供給し、前記基板上で直接酸化物系超電導物質を形成する酸化物系超電導体の製法であって、前記基板の法線と超電導物質の結晶のc軸方向が実質的に同じとなるように形成し、該結晶のc軸に平行に2T(テスラー)以上の磁場を印加した時の77Kにおける超電導臨界電流密度が、磁場を印加しない時の1/10以上となるよう調製することを特徴とする酸化物系超電導体の製法。

【請求項3】 式〔1〕

【化2】

…〔1〕

★で表される超電導物質を主成分とする酸化物系超電導体の製法であって、該超電導物質の構成元素を含む塩を溶媒に溶かした溶液を、700℃以上に加熱された非超電導物質の基板の表面に吹き付けることにより超電導層を形成することを特徴とする酸化物系超電導体の製法。

【請求項4】 式〔1〕

★ 【化3】

…〔1〕

30★【請求項6】 前記超電導層の形成または熱処理時における雰囲気の酸素分圧を0.2気圧以上とする請求項3, 4または5に記載の酸化物系超電導体の製法。

【請求項7】 前記超電導層の成膜速度が1mm/時以下のとなるよう前記塩の吹き付け量を制御する請求項3～6のいずれかに記載の酸化物系超電導体の製法。

【請求項8】 可撓性の非超電導物質からなる基板上に式〔1〕で示される酸化物系超電導物質層を形成した超電導体線材が巻回されたコイルを用いた超電導マグネットであって、前記超電導体線材は非超電導物質からなる

40基板の法線と超電導物質の結晶のc軸の方向が実質的に同じであり、該結晶のc軸に平行に2T(テスラー)以上の磁場を印加した時の77Kにおける超電導臨界電流密度が、磁場を印加しない時の1/10以上であることを特徴とする超電導マグネット。

【化4】

…〔1〕

0 ≤ X_2 ≤ 0.5,

$0 \leq X_3 \leq 1$,
 $-0.5 \leq X_4 \leq 0.5$
 $0.8 \leq p, q, r, s \leq 1.2$

【発明の詳細な説明】

【0001】

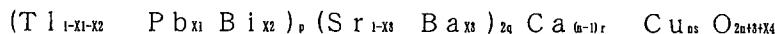
【産業上の利用分野】本発明は、液体窒素で冷却することによって超電導性を発現する酸化物系超電導体とその製法及びそれを用いたマグネットに関する。

【0002】

【従来の技術】主要元素として、Tl, Sr, Ca, Cu, Oを含む従来の酸化物系超電導物質は、フイジカC第183巻 67~72頁 (Physica C vol. 183, pp 67~72)、1991年 Materials Research Society. 主催の秋期学会 (1991年12月1日~6日、於ボストン)、特開平4-300202号公報等で報告されているように、超電導臨界温度が約120Kと高く、更に、高い臨界電流密度を得るために必要なピンニングセンタの導入に成功した非常に有望な材料である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】前記従来技術は、超電*



… [1]

〔但し、 $n = 2, 3, 4, 5, 6$,
 $0 \leq X_1 \leq 0.8$,
 $0 \leq X_2 \leq 0.5$,
 $0 \leq X_1 + X_2 < 1$,
 $0 \leq X_3 \leq 1$,
 $-0.5 \leq X_4 \leq 0.5$
 $0.8 \leq p, q, r, s \leq 1.2$ 〕

で示される酸化物系超電導物質を主成分とする層が形成された超電導体であって、前記超電導層は基板の法線と超電導物質の結晶のc軸の方向が実質的に同じであり、該結晶のc軸に平行に2T(テスラー)以上の磁場を印加した時の77Kにおける超電導臨界電流密度が、磁場を印加しない時の1/10以上であることを特徴とする酸化物系超電導体。

【0009】(2) 非超電導物質の基板上に、酸化物系超電導物質の構成元素を含む原料物質を塩の形で供給し、前記基板上で直接酸化物系超電導物質を形成する酸化物系超電導体の製法であって、前記基板の法線と超電導物質の結晶のc軸方向が実質的に同じとなるように形成し、該結晶のc軸に平行に2T(テスラー)以上の磁場を印加した時の77Kにおける超電導臨界電流密度が、磁場を印加しない時の1/10以上となるよう調製することを特徴とする酸化物系超電導体の製法。

【0010】本発明のポイントは、77K以上の温度で必要とする磁場よりも高い不可逆磁場(ある温度において、電気抵抗がゼロとなり超電導電流を流すことが可能な最大印加磁場の値で、これより大きいと超電導物質が

*導線材中の超電導物質の結晶粒子同士の電気的な接合(結晶粒子界面を超電導電流が十分に流れるような接合)について十分分配慮されておらず、僅かな磁場が超電導物質に印加されただけで臨界電流密度が大きく低下する云う問題があった。従って、超電導線材を作製した場合に、高い臨界電流密度(輸送電流として)を得ることが難しく、実際に超電導電流を流す応用製品を作製する上で問題となっていた。

【0004】本発明の目的は、酸化物系超電導物質を用いた超電導体の結晶粒子同士の電気的な接合が高く、磁場中においても高い臨界電流密度を有する超電導体及びその製法を提供することにある。

【0005】また、本発明の他の目的は、上記の超電導体を用いて77K以上の温度で動作するマグネットを提供することにある。

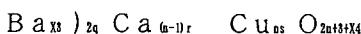
【0006】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決する本発明の要旨は次のとおりである。

【0007】(1) 非超電導物質の基板上に式〔1〕

【0008】

【化5】



… [1]

抵抗を発生する。)を有している超電導物質を用いて、非超電導物質の基板上の法線と該超電導物質の結晶のある特定の軸の方向(以下、c軸と云う)を揃えることにある。

【0011】この時、超電導結晶粒子同士の電気的な接合性が、十分かどうかの判断は、2T(テスラー)の磁場を超電導物質の結晶のc軸に平行に掛かる様な方向から印加した時の77Kにおける超電導臨界電流密度が、磁場を印加しない時の超電導臨界電流密度の1/10以上であるか否かによって判断する。

【0012】この時に用いる超電導物質は、なるべく超電導臨界温度(Tc)が高く、かつ、超電導体を動作させようとする温度における不可逆磁場(Hc*)が高いことが求められる。

【0013】前記超電導物質としては、色々な酸化物が考えられる。特に、Tl, Sr, Ca, Cu, Oをベースにして合成された超電導物質が、高いTcと高いHc*を有するので好ましい。具体的な組成は前記式〔1〕で示されるとおりである。この超電導物質は、フレキシビリティに富んでおり、結晶のサイトの元素置換が非常に起こり易い。

【0014】c軸配向を実現する具体的な方法は、超電導層が基板表面の影響を受けて結晶のc軸が基板面に対して垂直方向に成長すると云う性質を利用する。即ち、基板の表面に目的の超電導体の構成元素を含む原料を連続的に供給し、基板表面でゆっくりと結晶を成長させることによって達成できる。

【0015】実用上は、超電導体の生産速度を高める必要があるが、それには例えば、後述の図5で説明するように、超電導体の構成元素を含む原料の供給手段を直列に複数配置することによって達成することができる。すなわち、超電導物質の構成元素を含む塩の溶液を2種以上作製し、該溶液を順次前記非超電導物質の基板面に吹き付けることで目的の超電導層を形成することができる。

【0016】上記の酸化物超電導物質の構成元素を含む塩は、適当な溶媒に溶かし、それを加熱した前記基板の表面に、例えば、霧状にして少しづつ供給して、基板表面で超電導物質を少しづつ反応生成させることによって、超電導物質の結晶のc軸が基板表面に対し垂直に成長する。なお、超電導物質を形成するためには、少なくとも一度は700℃以上の温度で熱処理する必要がある。

【0017】Tlを含む超電導物質を用いる場合には、霧囲気の酸素分圧は高いほどよい。なお、酸素分圧が0.2気圧より低くなるとTl元素の蒸発が激しくなり、特性のよい超電導体を得ることができない。

【0018】本発明において超電導物質の組成を式〔1〕で示したが、実際にはこれらの酸化物には若干の組成不定性があり、各構成元素の含有比率のずれが30%以内であれば組成比が若干異なっていても、結晶構造が基本的に同じものを形成することができれば、特性上大差ないものが得られる。

【0019】なお、本発明の超電導体は、77Kの温度で超電導状態を得ることができるために、冷却には液体窒素を用いることができる。従って、本発明の超電導体を用いた装置の運転コスト（液体ヘリウムと液体窒素の価格差）の低減、クエンチ（超電導性が急激に破壊する現象）防止のための措置の簡略化、並びに、付帯する冷凍機や断熱に要するコスト等を大幅に低減することができる。また、超電導特性の信頼性を高めることができる。

【0020】本発明の超電導体で作製した線材を用いて、液体窒素による冷却で動作する特性の優れた超電導マグネットが作製可能である。該マグネットは、NMR装置、SQUID装置、MRI装置、磁気浮上列車、エネルギー貯蔵装置、磁気シールド装置、シンクロトロン放射光発生装置、磁気分別装置、素粒子加速器等の装置に用いることが可能である。

【0021】

【作用】本発明者らは、先に図1～4に示す様な結晶構造の超電導物質が、高い不可逆磁場を有し、該超電導物質にピンニングセンタを導入して、高い不可逆磁場を有する超電導体が得られることを見出し、その作製方法について提案（特開平4-300202号公報）した。

【0022】不可逆磁場を高くできる超電導物質の多結晶体（単結晶ではなく結晶粒界が存在する超電導体）で超電導体を作製する際に、基板面に対して超電導物質の

結晶のc軸を実質的に垂直に配向するよう形成することにより、より高い臨界電流密度（Jc）の超電導体が得られる。

【0023】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき説明する。

【0024】〔実施例1〕超電導材料の出発原料として、純度99%以上のTl₂O₃、SrO、CaO、CuO、BaOを用いた。SrO、CaO、CuOをそれぞれSr:Ca:Cuの原子比率が2:2:3となるよう混合し、900℃で20時間大気中で焼成する。これをめのう乳鉢で粉碎し、得られた粉末にTl:Sr:Ca:Cuの原子比率が1:2:2:3となるようにTl₂O₃を混合し、乳鉢でよく混合した後、該粉末を直径20mm×厚さ2mmのディスク状に圧粉成型し、蓋の付いたアルミナるつぼに入れて880℃、大気中5時間の焼成を行なった。次いでArガス気流中400℃で50時間アニールする。

【0025】得られた焼結体の粉末X線回折を測定し、その結果をリートベルト法で解析したところ、図3に示すような結晶構造を有する超電導物質が90%以上含まれていることが確認された。

【0026】上記の焼結体を濃硝酸に溶解し、溶液を作製した。該溶液を超音波振動子を用い直径数μmの液滴にして、SrTiO₃（100）の単結晶基板の上に吹き付けた。この時、基板を300℃以上に加熱しておくと均一な膜が形成される。これを酸素中で850℃、50時間アニールした。

【0027】上記超電導体の超電導臨界温度（Tc）を直流4端子法で測定したところ93Kで電気抵抗がゼロになることが確認できた。また、77Kの臨界電流密度（Jc）を測定したところ、ゼロ磁場で70,000A/cm²であり、2Tの磁場を基板に垂直に印加した場合には8,000A/cm²であった。

【0028】X線回折による結晶のc軸の方向は、基板の法線に対して5度以内であった。

【0029】〔実施例2〕出発原料として、純度99%以上のTl₂O₃、SrO、CaO、CuO、PbO、BaOを用いた。SrO、CaO、CuOをそれぞれSr:Ca:Cuの原子比率が2:2:3となるよう混合し、900℃で20時間大気中で焼成する。これをめのう乳鉢で粉碎し、得られた粉末にTl:Pb:Sr:Ca:Cuの原子比率が0.5:0.5:2:2:3となるようにPbO、Tl₂O₃を混合し、乳鉢でよく混合した後、これを直径20mm×厚さ2mmのディスク状に圧粉成型し、蓋の付いたアルミナるつぼに入れて880℃、大気中5時間の焼成を行なった。

【0030】得られた焼結体の粉末X線回折を測定し、リートベルト法で解析したところ、図3に示すような結晶構造を有する超電導物質が90%以上含まれていることが確認された。

【0031】この焼結体の濃硝溶液を実施例1と同様に直径数 μm の液滴にして SrTiO_3 (100) の単結晶基板の上に吹き付けた。この時の基板温度を700～900°Cにしておくと、成膜後の熱処理を施さなくとも超電導物質が生成した。特に、超電導体の特性がよい基板温度は、810～870°Cの範囲である。また、雰囲気としては、酸素分圧が0.2気圧より低いとT1元素の蒸発が大きくなり、超電導体の特性もよくなかった。最もよい特性が得られる条件は基板温度840°C、酸素分圧1気圧の時であった。この条件で作製した超電導体の T_c は、119Kで電気抵抗がゼロになることが確認できた。77Kの J_c は、ゼロ磁場で110,000A/ cm^2 、2Tの磁場を基板に垂直に印加したときには20,000A/ cm^2 であった。また、結晶のc軸の方向は基板の法線に対して3度以内に全て入っていた。

【0032】〔実施例3〕実施例2と同様にして種々の組成の超電導物質を用い超電導体を作製した。

【0033】

【化6】 $(\text{Ti}_{1-x_1-x_2} \text{Pb}_{x_1} \text{Bi}_{x_2}) (\text{Sr}_{1-x_3} \text{Ba}_{x_3})_2 \text{Ca}_{n-1} \text{Cu}_n \text{O}_{2n+4+x_4}$

ここで、 $n=2, 3, 4, 5, 6$ とし、 $0 \leq x_1 \leq 0.8, 0 \leq x_2 \leq 0.5, 0 \leq x_1+x_2 < 1, 0 \leq x_3 \leq 1, -0.5 \leq x_4 \leq 0.5$ のそれにつき、0.1刻みに変えて組合せた超電導物質による超電導体について実験を行なったが、いずれの組成も2Tの磁場を基板に垂直な方向から印加した時の77Kにおける J_c が、磁場を印加しない時の1/10以上であることが確認できた。

【0034】また全試料のX線回折による結晶のc軸の方向は、いずれも基板の法線に対して5度以内であった。

【0035】〔実施例4〕酢酸タリウムと酢酸鉛を溶液中でT1陽イオン:Pb陽イオン=0.6:0.4になるように水に溶かして溶液(1)を作製した。次に酸化ストロンチウムと酸化カルシウムと酸化銅とが溶液中でSr陽イオン:Ca陽イオン:Cu陽イオン=2:2:3になるように硝酸に溶かして溶液(2)を作製した。

【0036】市販の超音波加湿器を2台用いて、それぞれの溶液を独立に直径数 μm の液滴にして SrTiO_3 (100) の単結晶基板上に吹き付けた。溶液(1)の供給速度を溶液(2)に対して5%大きくすることにより、蒸発し易いT1元素を補償することができ、基板温度を高めの870°Cとすることで最もよい超電導特性が得られた。なお、この時の雰囲気の酸素分圧は1気圧とした。

【0037】上記の超電導体の T_c は120Kで、電気抵抗がゼロになることを確認した。77Kの J_c は、ゼロ磁場で130,000A/ cm^2 、2Tの磁場を基板に垂直に印加したときには40,000A/ cm^2 であった。

【0038】X線回折測定による結晶のc軸の方向は、基板の法線に対して2度以内に全てが入っていた。

【0039】〔実施例5〕実施例1～4で示した方法で、長尺の超電導線材が作製できることを確認するため、図5に示すような全長10mの装置を用いて作製した。原料吹出し各部7から霧状の原料を吹出し量を、基板8上への超電導物質11の生成速度を50 $\mu\text{m}/\text{時}$ となるように調節し形成した。実用上からはこの速度はできるだけ速い方がよいが、50 $\mu\text{m}/\text{時}$ を超えると結晶のc軸の方向が基板の法線に対して5度よりも大きくなるものができるため、特性が低下した。

【0040】1気圧の酸素気流中で、基板温度を850°Cにして超電導物質11の厚さが100 μm の超電導線材が5m/ 時 の速度で作製できることを確認した。この線材の77Kの J_c は、ゼロ磁場で100,000A/ cm^2 、2Tの磁場を基板に垂直に印加した場合は20,000A/ cm^2 であった。

【0041】上記の方法では、長さ20mの装置では10m/ 時 、長さ100mの装置では50m/ 時 の速度で超電導線材を作製することができる。

【0042】〔実施例6〕実施例5と同様にして厚さ0.25×幅10mm×長さ100mの超電導線材を作製し、これを用いてコイルを作製した。図6に超電導線材の模式断面図を示す。

【0043】実際にコイルを巻く場合は、線材の機械的強度を補強する必要があるので、銀テープ13の下にステンレス鋼テープ14を貼り付けた基板を用いて線材全体を補強した。また、超電導線材同士の電機的絶縁は上記ステンレス鋼テープ14の裏側表面をニッケルめっきし、これを酸化することにより薄い酸化ニッケル絶縁層15を形成することにより対処した。なお、銀テープ13上の超電導層12の厚さは100 μm となるように調節した。

【0044】上記超電導線材を用いて、図7の模式図に示す様な構造の超電導コイルを作製した。ステンレス製の円筒ボビン(内径4.5mm×外径5.0mm×長さ100mm)16の表面を絶縁し、それに上記超電導線材を400ターン巻回したパンケーキ型コイル17を10段積層し、最上部と最下部のコイルに電流供給用の銅製リード線18を接続し超電導コイル19を作製した。

【0045】上記超電導コイル19を図8に示すような超電導マグネット装置に組込み、液体窒素で冷却しながら外部電源20より電流を供給し、磁場を発生させたところ、超電導状態で少なくとも2.1Tの磁場が得られた。

【0046】上記と同様にして作製した超電導マグネットをNMR装置に用いて、水素原子の核磁気共鳴が測定できることを確認した。

【0047】市販の液体ヘリウム冷却で運転するタイプのものに比べて、液体窒素を用いることができる。

断熱が比較的簡略化できることから、製造コストが10%以上削減できる可能性がある。また、高価な液体ヘリウムを用いないために運転コストを大幅に低減できる可能性がある。冷凍機もヘリウムの場合より構造がずっと簡単な窒素冷凍機を用いることができ、また、断熱層も薄くすることができる。

【0048】なお、NMR装置とMRI装置の基本的な動作原理は同じなので、本発明の超電導マグネットは、MRI装置にも使用できる可能がある。

【0049】また、磁気浮上列車に用いる場合、超電導線材の比熱が大きいこと等から、磁気浮上列車の信頼性を向上できるとともに、少なくとも5%のコストダウンが可能である。

【0050】〔実施例7〕本発明で作製した超電導体を用い磁気シールドを作製した。厚さ3cmの超電導体の板で立方体を作製し、78Kの窒素ガスで冷却し、シールドを超電導状態にして、外部より50ガウスの磁場を与えた。内部に入れたホール素子で内部の磁場を測定したところ、ホール素子の検出限界以下の小さな磁場であった。また、外部磁場を3,000ガウスにした場合の内部磁場は1ガウス程度であった。本発明による超電導体を用いて作製した磁気シールドは極めて優れた特性を有することが確認できた。

【0051】また、大型の粒子加速器、例えば、直径が1kmの加速器リングに取付ける粒子ビーム収束用の4極電磁石を全て本発明の超電導線材を用いたマグネットで作製した場合、従来の液体ヘリウム冷却の超電導マグネットの場合に比べ、20%以上のコスト低減を図ることが可能である。

【0052】〔実施例8〕出発原料として、Tl, Ba, Sr, Ca, Cuの各硝酸塩を純水に溶解し、溶液中のTl, Ba, Sr, Ca, Cuの各イオンの濃度が0.01:0.004:0.016:0.02:0.03モル/1の溶液を調製した。

【0053】上記溶液を超音波振動子を用い直径数μmの液滴にして銀板上に吹付けた。この際、基板温度が低いと均一な膜が形成できないので、300℃以上の温度に基板を加熱し、均一膜を形成した。これを酸素雰囲気中、830℃で50時間アニールした。

【0054】上記の超電導体のTcは118Kで、電気抵抗がゼロになることを確認した。77KのJcは、ゼロ磁場で130,000A/cm², 2Tの磁場を基板に垂直に印加したときには15,000A/cm²であった。

【0055】X線回折測定による結晶のc軸の方向は、基板の法線に対して5度以内に全て入っていた。

【0056】〔実施例9〕出発原料として、Tl, Pb, Ba, Sr, Ca, Cuの各硝酸塩を純水に溶解し、溶液中のTl, Ba, Pb, Sr, Ca, Cuの各イオンの濃度が0.005:0.005:0.004:0.50

016:0.02:0.03モル/1の溶液を調製した。

【0057】上記溶液を超音波振動子を用い直径数μmの液滴にして銀板上に吹付けた。この際、基板温度を700~900℃にすることによりアステボ状態で超電導層が形成された。なお、超電導体として特に特性がよかつたのは、基板温度が780~870℃であった。この場合の雰囲気中の酸素分圧が0.1気圧より低いとTl元素の蒸発が大きく超電導体の特性はよくなかった。最もよい特性が得られる条件としては基板温度840℃、酸素分圧1気圧であった。

【0058】上記基板温度840℃、酸素分圧1気圧で作成した超電導体のTcは119Kで、電気抵抗がゼロになることを確認した。77KのJcは、ゼロ磁場で130,000A/cm², 2Tの磁場を基板に垂直に印加したときには20,000A/cm²であった。

【0059】X線回折測定による結晶のc軸の方向は、基板の法線に対して3度以内に全て入っていた。

【0060】〔実施例10〕実施例9と同様にして種々の組成の超電導物質を用い超電導体を作製した。

【0061】

【化7】(Tl_{1-x1-x2} Pb_{x1} Bi_{x2}) (Sr_{1-x3} Ba_{x3})₂ Ca_{x1} Cu_{x2} O_{2n+3x4}

ここで、n=2, 3, 4, 5, 6とし、0≤X1≤0.8, 0≤X2≤0.5, 0≤X1+X2<1, 0≤X3≤1, -0.5≤X4≤0.5のそれぞれにつき、0.1刻みに変えて組合せた超電導物質による超電導体について実験を行なったが、いずれの組成も2Tの磁場を基板に垂直な方向から印加した時の77KにおけるJcが、磁場を印加しない時の1/10以上であることが確認できた。

【0062】また全試料のX線回折による結晶のc軸の方向は、いずれも基板の法線に対して5度以内であった。

【0063】〔実施例11〕実施例9と同様にして種々の組成の超電導物質を用い超電導体を作製した。

【0064】基板としてMgO, LaAlO₃, SrTiO₃, YSZ(イットリウム安定化ジルコニア)の単結晶基板を用いた場合は、銀板を用いた場合の77KにおけるJc(2Tの磁場を基板に垂直に印加)の100~130%の値のを示した。

【0065】上記と同様に、銀にPdを固溶させた基板では90~100%, Ni基板では60%そしてステンレス基板では40~50%であった。

【0066】また、ステンレス板上に厚さ1μm程度のYSZを反応防止層として形成し超電導体を作製したものは、基板として銀板を用いた場合のJc(2Tの磁場を基板に垂直に印加)の1.2倍の値を示した。

【0067】〔比較例1〕実施例1の超電導物質の焼結体を粉碎して銀パイプ(内径5mm×外径6mm×長さ400mm)に充填し、ジャパンニーズ ジャーナル

オブ アプライドフィジックス (Jpn. J. App. Phys.) 第28巻, L185頁 (1988年) に記載された方法と同様に延伸して超電導線材を作製した。

【0068】上記を酸素中で850°C, 50時間アニールしたもののTcを測定したところ93Kで電気抵抗がゼロになることが確認できた。また、77KのJcを測定したところ、ゼロ磁場で20,000A/cm²であり、2Tの磁場を基板に垂直に印加した場合には900A/cm²であり、前記実施例1に比べ極めて小さい値を示した。

【0069】【比較例 2】出発原料として、純度99%以上のTl₂O₃, BaO, CaO, CuOを用いた。BaO, CaO, CuOをそれぞれBa:Ca:Cuの原子比率が2:2:3となるよう混合し、880°Cで20時間大気中で焼成する。これをめのう乳鉢で粉碎し、得られた粉末にTl:Ba:Ca:Cuの原子比率が2:2:2:3となるようにTl₂O₃を混合し、乳鉢でよく混合した後、これを直径20mm×厚さ2mmのディスク状に圧粉成型し、蓋の付いたアルミナるつぼに入れて860°C、大気中2時間の焼成を行なった。

【0070】得られた焼結体の粉末X線回折を測定し、リートベルト法で解析したところ、Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O₁₀の超電導物質が90%以上含まれていることが確認された。

【0071】この焼結体の濃硝溶液を実施例2と同様に直径数μmの液滴にして、酸素気流中で860°Cに加熱したSrTiO₃(100)の単結晶基板の上に吹き付け超電導体を作製した。

【0072】作製した超電導体のTcは、122Kで電気抵抗がゼロになることが確認できた。77KのJcは、ゼロ磁場で130,000A/cm², 2Tの磁場を基板に垂直に印加したときには90A/cm²と極めて小さな値を示した。なお、結晶のc軸の方向は基板の法線に対して3度以内に全て入っていた。

【0073】【比較例 3】出発原料として、純度99%以上のBi₂O₃, SrO, CaO, CuOを用いた。SrO, CaO, CuOをそれぞれSr:Ca:Cuの原子比率が2:1:2となるよう混合し、840°Cで20時間大気中で焼成する。これをめのう乳鉢で粉碎し、得られた粉末にBi:Sr:Ca:Cuの原子比率が2:2:1:2となるようにBi₂O₃を混合し、乳鉢でよく混合した後、これを直径20mm×厚さ2mmのディスク状に圧粉成型し、蓋の付いたアルミナるつぼに入れて860°C、大気中2時間の焼成を行なった。

【0074】得られた焼結体の粉末X線回折を測定し、リートベルト法で解析したところ、Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀の超電導物質が90%以上含まれていることが確認された。

【0075】この焼結体の濃硝溶液を実施例2と同様に

直径数μmの液滴にして、酸素気流中で840°Cに加熱したSrTiO₃(100)の単結晶基板の上に吹き付け超電導体を作製した。

【0076】作製した超電導体のTcは、83Kで電気抵抗がゼロになることが確認できた。77KのJcは、ゼロ磁場で90,000A/cm², 2Tの磁場を基板に垂直に印加したときにはゼロ抵抗では電流を流すことはできなかった。なお、結晶のc軸の方向は基板の法線に対して3度以内に全て入っていた。

【0077】【比較例 4】出発原料として、純度99%以上のY₂O₃, BaO, CuOを用いた。Y₂O₃, BaO, CuOをそれぞれY:Ba:Cuの原子比率が1:2:3となるよう混合し、910°Cで20時間酸素気流中で焼成する。

【0078】得られた焼結体の粉末X線回折を測定し、リートベルト法で解析したところ、YBa₂Cu₃O₇の超電導物質が90%以上含まれていることが確認された。

【0079】この焼結体の濃硝溶液を実施例2と同様に直径数μmの液滴にして、酸素気流中で890°Cに加熱したSrTiO₃(100)の単結晶基板の上に吹き付け超電導体を作製した。

【0080】作製した超電導体のTcは、90Kで電気抵抗がゼロになることが確認できた。77KのJcは、ゼロ磁場で10,000A/cm², 2Tの磁場を基板に垂直に印加したときは400A/cm²と極めて小さな値を示した。なお、結晶のc軸の方向は基板の法線に対して3度以内に全て入っていた。

【0081】【発明の効果】本発明によれば、高磁界中で液体窒素により冷却、運転される高い臨界電流密度の超電導体、超電導線材、超電導マグネットを提供することができる。また、本発明による超電導体、超電導線材を用いた超電導利用機器は、液体窒素冷却で運転が可能となるため、冷却システム、断熱構造、クエンチ対策（超電導の破壊が急激に起こる現象を抑制する対策）等を簡素化することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】高い不可逆磁場を有する超電導物質の結晶構造を示す模式図である。

【図2】高い不可逆磁場を有する超電導物質の結晶構造を示す模式図である。

【図3】高い不可逆磁場を有する超電導物質の結晶構造を示す模式図である。

【図4】高い不可逆磁場を有する超電導物質の結晶構造を示す模式図である。

【図5】実施例5の超電導線材の作製装置の模式構成図である。

【図6】本発明の一実施例の超電導線材の模式断面図である。

【図7】本発明の一実施例の超電導コイルの模式図である。

【図8】本発明の一実施例の超電導マグネット装置の模式断面図である。

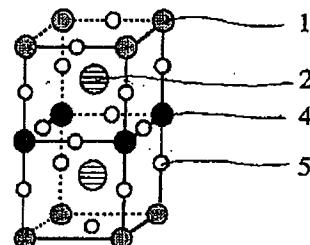
【符号の説明】

1…Tl原子、Pb原子またはBi原子、2…Sr原子またはBa原子、3…Ca原子、4…Cu原子、5…酸*

*素原子、6…ボビン、7…原料吹出し部、8…基板、9…加熱用ヒータ、10…チャンバ、11…超電導物質、12…超電導層、13…銀テープ、14…ステンレス鋼テープ、15…酸化ニッケル絶縁層、16…円筒ボビン、17…パンケーキ型コイル、18…銅製リード線、19…超電導コイル、20…外部電源、21…永久電流スイッチ、22…保護抵抗、23…クライオスタット。

【図1】

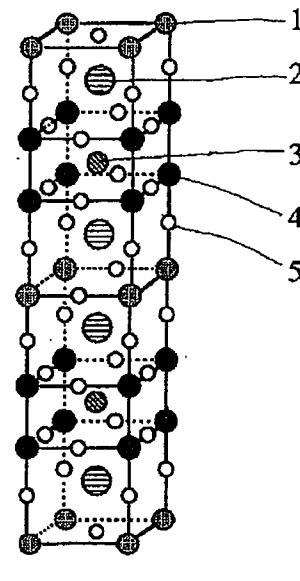
図 1



1…Tl, Pb or Bi 2…Sr or Ba 4…Cu 5…O

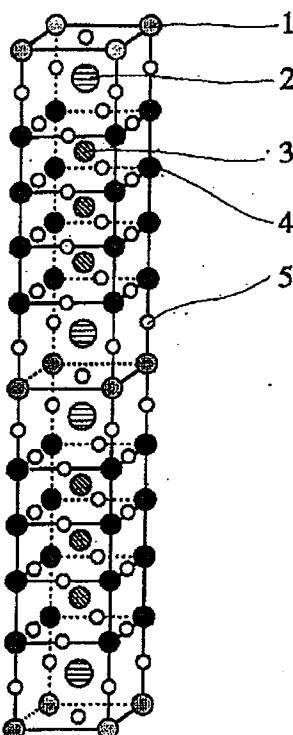
【図2】

図 2



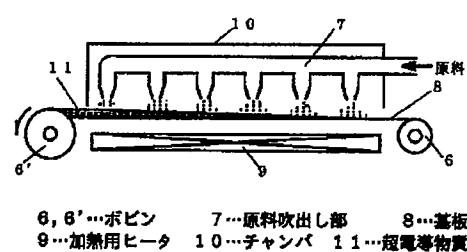
【図4】

図 4



【図5】

図 5



【図6】

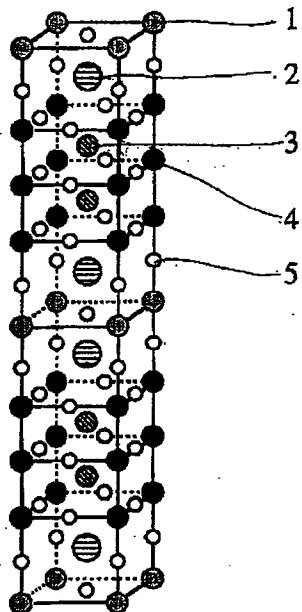
図 6



12…超電導層 13…銀テープ
14…ステンレス鋼テープ 15…酸化ニッケル絶縁層

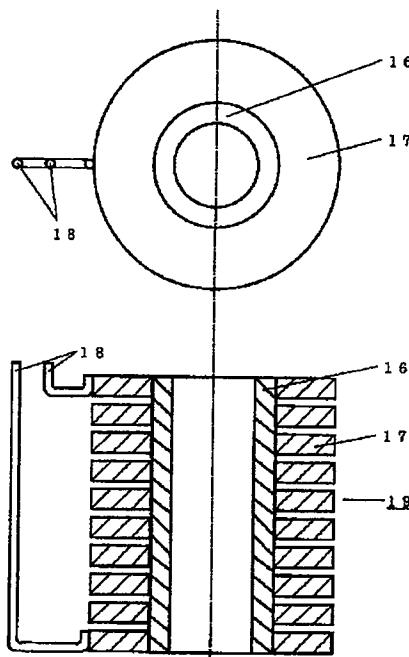
【図3】

図 3



【図7】

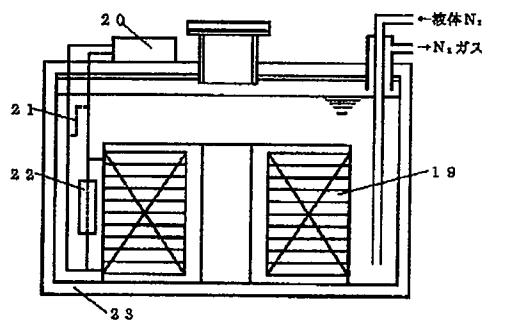
図 7



16…円筒ボビン 17…パンケーキ型コイル
18…鋼製リード線 19…超電導コイル

【図8】

図 8



19…超電導コイル 20…外部電源 21…永久電流スイッチ
22…保膜抵抗 23…クライオスタット

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵
H 01 L 39/04

識別記号
Z A A

庁内整理番号
9276-4M

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 加茂 友一

茨城県日立市大みか町7丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内